

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|----|--|
| (51) 国際特許分類 ⁴ C08F 10/00 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 87/ 02370 (43) 国際公開日 1987年4月23日 (23.04.87) |
| (21) 国際出願番号 POT/JP86/00515 (22) 国際出願日 1986年10月9日(09.10.86) (31) 優先権主張番号 特願昭60-227589 特願昭60-243523 (32) 優先日 1985年10月11日(11.10.85) 1985年10月30日(30.10.85) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国の除外を指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国の除外のみ) 角五正弘 (KAKUGO, Masahiro)(JP/JP) 〒275 千葉県習志野市実初町4-1096-17 Chiba, (JP) 宮竹達也 (MIYATAKE, Tatsuya)(JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市有秋台西1-9-524 Chiba, (JP) 川井英雄 (KAWAI, Yoshio)(JP/JP) 〒299-02 千葉県君津郡袖ヶ浦町長瀬駅前2-4-18 Chiba, (JP) 志賀昭信 (SHIGA, Akinobu)(JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市椎津832-4 Chiba, (JP) | | 水沼考二 (MIZUNUMA, Kooji)(JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市有秋台1-9-446 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 渡村 皓 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP) (81) 指定国 BE(欧州特許), DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), JP, NL(欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (54) Title: CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND PROCESS FOR PREPARING OLEFIN POLYMER BY USING THE SAME (54) 発明の名称 オレフィン重合用触媒及びそれを使用したオレフィン重合体の製造方法 (57) Abstract <p>A novel catalyst which catalyzes homopolymerization of an olefin having 2 or more carbon atoms or copolymerization of two or more olefins, and a process for preparing olefin polymers by using it. High-molecular olefin polymers can be produced in high yields by polymerizing or copolymerizing an olefin by using a catalyst system composed of a transition metal compound of $M(R) (OR')_m X_{n-(l+m)}$ and aluminooxane or a catalyst system composed of a transition metal compound of $M(R) (OR')_m X_{n-(l+m)}$, aluminooxane, and an organic compound having at least two hydroxy groups.</p> | | |

BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

本発明は炭素数2以上のオレフィンを単独に重合もしくは2種類以上のオレフィンを共重合させる新規な触媒及び当該触媒を使用するオレフィン重合体の製造方法に関するものである。一般式

$M(R)_l(OR')_mX_{n-(l+m)}$ である遷移金属化合物とアルミノオキサンからなる触媒系或いは一般式 $M(R)_l(OR')_mX_{n-(l+m)}$ である遷移金属化合物、アルミノオキサン及び少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物からなる触媒系を用いてオレフィンを重合もしくは共重合することにより高収率で、高分子量のオレフィン重合体を製造することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|--------|
| AT | オーストリア | FR | フランス | MR | モーリタニア |
| AU | オーストラリア | GA | ガボン | MW | マラウイ |
| BB | バルバドス | GB | イギリス | NL | オランダ |
| BE | ベルギー | HU | ハンガリー | NO | ノルウエー |
| BG | ブルガリア | IT | イタリア | RO | ルーマニア |
| BJ | ベナン | JP | 日本 | SD | スーダン |
| BR | ブラジル | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SE | スウェーデン |
| CF | 中央アフリカ共和国 | KR | 大韓民国 | SN | セネガル |
| CG | コンゴ | LI | リヒテンシュタイン | SU | ソビエト連邦 |
| CH | スイス | LK | スリランカ | TD | チャード |
| CN | カメルーン | LU | ルクセンブルグ | TG | トーゴ |
| DE | 西ドイツ | MC | モナコ | US | 米国 |
| DK | デンマーク | MG | マダガスカル | | |
| FI | フィンランド | ML | マリ | | |

明 細 書

オレフィン重合用触媒及びそれを使用した
オレフィン重合体の製造方法

5

〔技術分野〕

本発明は炭素数2以上のオレフィンを単独に重合もしくは、2種類以上のオレフィンを共重合させることにより得られるオレフィン重合用触媒及びそれを使用したオ
10 レフィン重合体の製造方法に関する。更に詳しくは、特定の構造を有する遷移金属化合物とアルミノオキサンからなる触媒系及びそれを使用した高効率で高分子量のオレフィン重合体を製造する方法に関するものである。

15

〔背景技術〕

従来、オレフィン重合体の製造においては、三塩化チタンを主成分とする固体チタン化合物と有機アルミニウム化合物からなる触媒系、又は塩化マグネシウムに四塩化チタンを担持した固体と有機アルミニウム化合物およ
20 び電子供与性化合物からなる触媒系が一般に用いられている。さらにチタン、ジルコニウム、ハフニウムのシクロペンタジエニル化合物とアルミノオキサンからなる重合触媒を用いる方法も提案されている（例えば、特開昭58-19309号公報（米国特許第4,542,19
25 9号明細書）、特開昭60-217209号公報）が、

これら重合触媒を用いる方法では、得られるオレフィン重合体、特にプロピレン重合体の分子量が小さいという難点がある。

一方、 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ と少なくとも1つの水酸基をもつ芳香族炭化水素化合物を触媒成分の一部として使用するオレフィン重合体の製法が提案されている(米国特許第4,525,556号明細書)。しかしこの触媒系は、 MgR_2 および、無機又は有機ハロゲン化合物が他の触媒成分として必須であり、また有機アルミニウム化合物としては AlR_nX_{3-n} (Rは炭化水素基、Xはハロゲン、n, n'は0から3の値で $n+n'=3$)が用いられている。

[発明の開示]

本発明の目的は斯かる問題点を解決することであり、新規の触媒系を用いることにより、高分子量のオレフィン重合体を高効率で製造する方法を提供することにある。すなわち本発明は、

(1) 触媒成分(A): 一般式



(式中Mは遷移金属原子、R, R'は炭素数1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子を表わす。l, m, nは $l \geq 0$ 、 $m > 0$ 、 $n - (l + m) \geq 0$ なる数字を表わす。nは遷移金属の原子価に対応する。)で表わされる遷移

金属化合物及び

触媒成分(B)： トリアルキルアルミニウムと水との
反応によつて得られるアルミノオキサン
から成るオレフィン重合用触媒、及び

(2) 触媒成分(A)： 一般式



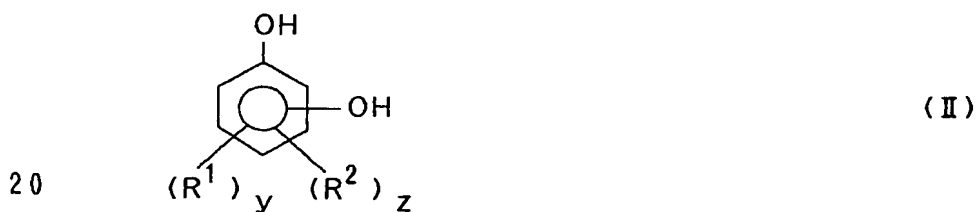
(式中Mは遷移金属原子、R、R'は炭素数1～20の
炭化水素基、Xはハロゲン原子を表わす。l、m、nは
 $l \geq 0$ 、 $m \geq 0$ 、 $n - (l + m) \geq 0$ なる数字を表わす。
nは遷移金属の原子価に対応する。)で表わされる遷移

10 金属化合物と

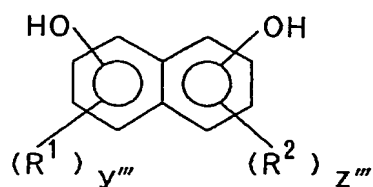
触媒成分(B)： トリアルキルアルミニウムと水との
反応によつて得られるアルミノオキサン及び

触媒成分(C)： 一般式I、II、III、IV、V又はVIに
示す少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物

15

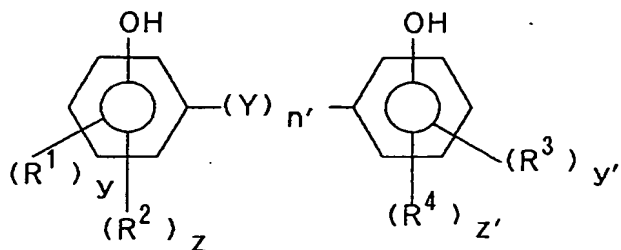


25



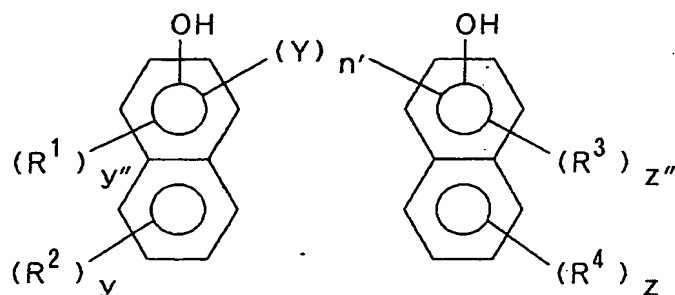
(IV)

5



(V)

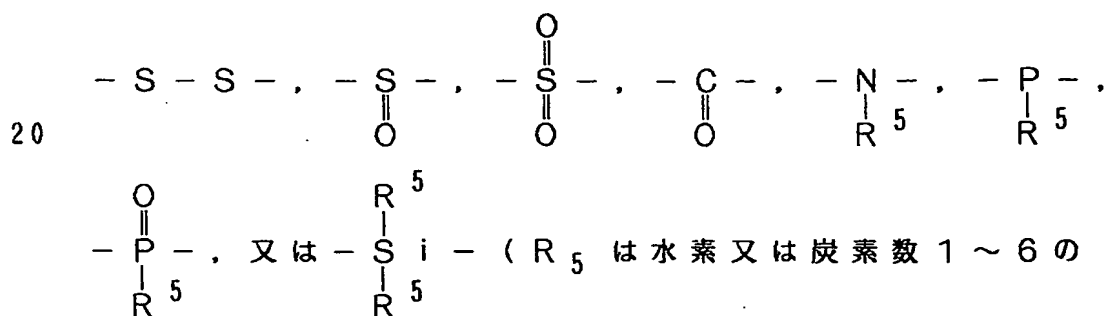
10



(VI)

15

(式中、 R'' 、 R''' は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、
 Y は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、



炭化水素基を表わす。)を表わす。ここに R^1 、 R^2 、
 25 R^3 および R^4 は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、水酸基、

- ニトロ基、ニトリル基、ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子を表わす。この場合 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 は同一であつても異なつていてもよい。 n' は 0 又は 1 以上の整数であり、単位 Y の繰返し回数を表わす。
- 5 又 y , y' , y'' , y''' , z , z' , z'' , および z''' は芳香族環に結合している置換基の数を表わす。 y , y' , z および z' は 0 又は 1 から 4 までの整数、 y'' , z'' は 0 又は 1 から 2 までの整数、 y''' , z''' は 0 又は 1 から 3 までの整数を表わす。)
- 10 から成るオレフィン重合用触媒並びに上記 (1) , (2) の触媒系を使用して炭素数 2 以上のオレフィンを単独で重合又は 2 種類以上共重合することの特徴とするオレフィン重合体の製造方法に係るものである。

15 [発明を実施するための最良の形態]

以下本発明の内容を詳細に説明する。

本発明で触媒成分 (A) として使用される一般式

- $M(R)_l(OR')_mX_{n-(l+m)}$ で表わされる遷移金属化合物において、M の具体例としては、チタン、
- 20 ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、などがあげられるが、特にチタン、ジルコニウムが好ましい結果を与える。

- R 又は R' は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、この中でも炭素数 2 ~ 18 のアルキル基及び炭素数 6 ~ 1
- 25 8 のアリール基が好適に使用できる。

R 又は R' の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-アミル、イソアミル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル等のアルキル基、フェニル、ナフチル等のアリール基、シクロヘキシル、シクロペンチル等のシクロアルキル基、プロベニル等のアリル基、ベンジル等のアラルキル基等が例示される。

この中でも R としてはメチル、エチル、フェニル、ベン
10 ジル基等が、R' としては、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル等のアルキル基及びフェニル等のアリール基が効適に使用される。

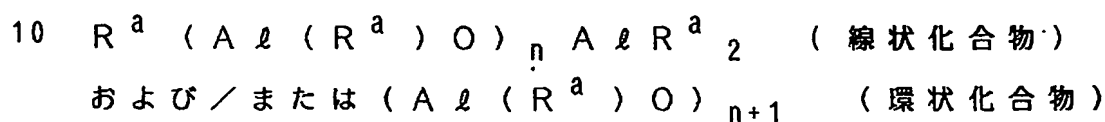
また、X で表わされるハロゲン原子としては、塩素、
臭素、ヨウ素が例示できる。特に塩素が効適に使用され
15 る。

l, m, n は、上記触媒系 (1) の場合は $l \geq 0, m > 0, n - (l + m) \geq 0$ なる数字である。

一方上記触媒系 (2) の場合は、 $l \geq 0, m \geq 0, n - (l + m) \geq 0$ なる数字である。すなわち触媒系 (2)
20 の遷移金属化合物である触媒成分 (A) とアルミノオキサンである触媒成分 (B) および少なくとも 2 個の水酸基を有する有機化合物である触媒成分 (C) からなる係においては $m = 0$ の例えば四塩化チタン、四塩化ジルコニウムが使用できるが、触媒系 (1) の触媒成分 (A) と触媒成分 (B) から成る
25 系においては、ヒドロカルビロキシ基が必須である。

斯かる触媒成分(A)の具体例としては、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、ジフェノキシチタンジクロリド、ジナフトキシチタンジクロリド、5 テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム又はテトラ-*t*-ブトキシジルコニウム等が挙げられる。

触媒成分(B)のアルミノオキサンはアルミニウム化合物の重合体であり、一般式



として存在する。式中 R^a は例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどの炭素数1~10のアルキル基であり、特にメチル、エチル基が好ましい。
15 n は1以上の整数であり、特に1~20が好ましい。

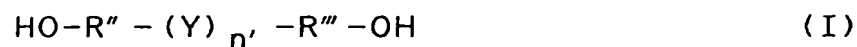
アルミノオキサンは各種の一般的方法により得られる。例えば、適当な炭化水素溶媒に溶解させたトリアルキルアルミニウムを水と接触させて合成することができる。この場合水は温和な条件でアルミニウム化合物と接触させることが好ましい。また、水の蒸気をアルミニウム化合物の溶液と接触させる方法、アルミニウム化合物の溶液に水を飽和させた有機溶剤を徐々に滴下する方法など
20 がある。或いは、硫酸銅水和物 $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$ 、もしくは、硫酸アルミニウム水和物
25 $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$ とアルミニウム化

化合物を反応させる方法もある。

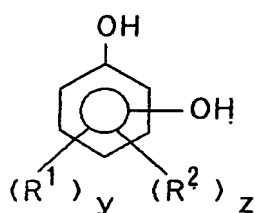
通常、トリメチルアルミニウム、及び水からアルミノオキサンを合成する場合、線状化合物と環状化合物が同時に得られる。

- 5 反応モル比は好ましくはアルミニウム化合物 1 モルに対して、等モルの水になるように選ばれる。

本発明で触媒成分 (C) として使用される一般式

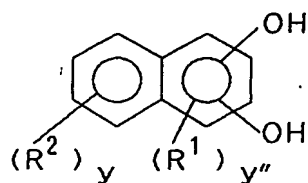


10



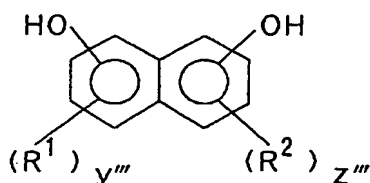
(II)

15



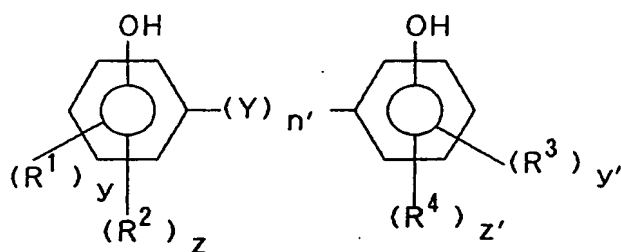
(III)

20

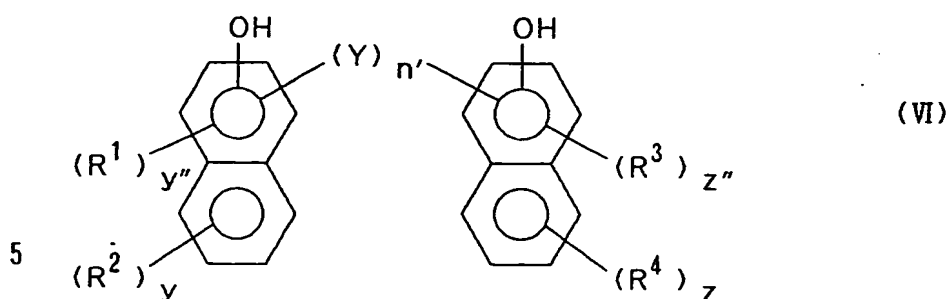


(IV)

25



(V)



で表わされる化合物において、 R'' 、 R''' は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基であり、 Y は炭素数 1 ～ 20 の炭化水

10

素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、

15

$-C(=O)-$ 、 $-N(R^5)-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(=O)(R^5)-$ 、又は $-S(R^5)_2-$ (ここ

20

で、 R^5 は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を表わす。) を表わす。 R'' 、 R''' 及び Y で表わされる炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、ジフエニルメチレン、エチリデン、 n -プロピリデン、イソプロピリデン、 n -ブチリデン、イソブチリデン基等が例示される。この中でもメチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデン、イソブチリデン基が好適に使用される。ここに n' は 0 又は 1 以上の整数であり、単位 Y の繰り返し回数を表わし、特に 0

25 又は 1 が好ましい結果を与える。

又 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、ニトリル基、ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子を表わす。炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、
5 イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 n -アミル、イソアミル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -デシル、 n -ドデシル等のアルキル基、フェニルナフチル等のアリール基、シクロヘキシル、シクロペンチル等のシクロアルキル基、プロペニル等の
10 アリル基、ベンジル等のアラルキル基が例示される。この中でも炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が好適に使用される。

y , y' , y'' , y''' , z , z' , z'' , z''' は芳香族環に結合している置換基の数を表わし、 y , y' , z ,
15 z' は 0 又は 1 から 4 までの整数、 y'' , z'' は 0 または 1 から 2 までの整数、 y''' , z''' は 0 又は 1 から 3 までの整数を表わす。

触媒 (C) の具体例としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシペンタン、2-(2-ヒドロキシプロピル)フェノール、
20 カテコール、レゾルシノール、4-イソプロピルカテコール、3-メトキシカテコール、1, 8-ジヒドロキシナフタレン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェニルジオール、1, 1'-ビ-2-ナフトール、2, 2'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジメチル
25 ルビフェニル、4, 4', 6, 6'-テトラ- t -ブチ

ル - 2 , 2' - メチレンジフエノール、4 , 4' - ジメ
チル - 6 , 6' - ジ - t - ブチル - 2 , 2' - メチレン
ジフエノール、4 , 4' , 6 , 6' - テトラメチル - 2 ,
2' - イソブチリデンジフエノール、2 , 2' - ジヒド
5 ロキシ - 3 , 3' - ジ - t - ブチル - 5 , 5' - ジメチ
ルジフエニルスルフィド等が例示できる。この中でも 2 ,
4 - ジヒドロキシペンタン、カテコール、2 , 2' - ビ
フエニルジオール、1 , 1' - ビ - 2 - ナフトール、4 ,
4' , 6 , 6' - テトラ - t - ブチル - 2 , 2' - メチ
10 レンジフエノール、4 , 4' - ジメチル - 6 , 6' - ジ
- t - ブチル - 2 , 2' - メチレンジフエノール、4 ,
4' , 6 , 6' - テトラメチル - 2 , 2' - イソブチリ
デンジフエノール、2 , 2' - ジヒドロキシ - 3 , 3'
- ジ - t - ブチル - 5 , 5' - ジメチルジフエニルスル
15 フィドが好適な結果を与える。

オレフィン重合へこれら触媒系を適用する場合は、触
媒成分 (A) 及び (B) だけを用いることも、又、(A) , (B) 及び (C)
を用いることも可能である。例えば、プロピレンの重合
の場合、触媒成分 (A) 及び (B) を用いた重合では主に分子量
20 が極めて高い立体規則性を有しない、アタクチック (非
晶性) ポリマーを与える。又、触媒成分 (A) , (B) 及び (C) を
用いた重合では、触媒成分 (C) の種類によつては、アイソ
タクチック立体規則性を有する (結晶性) ポリマーが生
成する。

25 各触媒成分の添加量は例えば溶媒重合の場合には、

触媒成分(A)は遷移金属原子として $10^{-10} \sim 10^3$ ミリ
モル/l、好ましくは $10^{-7} \sim 10^2$ ミリモル/lの範
囲で利用できる。

触媒成分(B)は触媒成分(A)に対して、アルミニウム原子/
5 遷移金属原子として $1 \sim 100,000$ 、好ましくは $10 \sim 10,000$ で利用できる。

触媒成分(C)は触媒成分(A)の遷移金属原子に対して
 $0.01 \sim 4$ (モル比)で利用できる。

重合成分(C)は重合に供する前に、あらかじめ触媒成分
10 (A)と反応させて用いることが必要である。反応は $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で、炭化水素溶媒あるいはハロゲン化
炭化水素溶媒中に行なうことができる。触媒成分(C)は直
接反応に用いてもよいが、触媒成分(A)がハロゲン含有遷
移金属化合物の場合には、反応中に発生するハロゲン化
15 水素を捕獲する目的で、反応系にアンモニア、ピリジン
又はアルキルアミン等を添加することも可能である。こ
の場合、析出したハロゲン化水素含有化合物を除去した
後重合に供することが好ましい。又、あらかじめ触媒成
分(C)を金属ナトリウム等のアルカリ金属又は水素化リチ
20 ウム等のアルカリ金属の水素化物との反応により、金属
アルコラート、金属フェノラート、金属ナフトラート等
を合成し、本反応に供してよい。この場合、析出したア
ルカリ金属塩を除去した後重合に供することが好ましい。
さらには、触媒成分(A)がヒドロカルビロキシ基を含有す
25 る場合には、あらかじめ触媒成分(C)を酢酸等のカルボン

酸と反応させ、エステル化合物として本反応に供することも可能である。

なお遷移金属化合物と少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物の反応では、該有機化合物の少なくとも2
5 個の水酸基が同一の遷移金属と結合した形態を有する化合物が生成していると考えられる。

本発明に適用できるオレフィンとしては、炭素数2～10個のものであり、具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペン
10 ン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ビニルシクロヘキサン等が例示される。これらの化合物は単独に重合もしくは、2種類以上の共重合に用いることができるが、本発明は上記化合物に限定されるべきものではない。

重合方法も、特に限定されるべきものではないが、例
15 えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒、又はメチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素溶媒を用いた溶媒重合、溶液重合、またモノマーを溶媒とする塊状重合あるいはガス状モノマー中
20 の気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらも可能である。

重合温度は-50℃～200℃の範囲を取り得るが、特に-20℃と100℃の範囲が好ましく、重合圧力は常圧～60 kg/cm² G. が好ましい。重合時間は一般的
25 には目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜決

定されるが、5分間～40時間の範囲を取り得る。例えばエチレン重合の場合には5分間～10時間、プロピレン重合の場合には30分間～20時間が好ましい。

実施例

- 5 次 に 本 発 明 の 実 施 例 と 比 較 例 を あ げ 、 本 発 明 の 有 す る 効 果 を 具 体 的 に 説 明 す る が 、 本 発 明 は こ れ ら に よ っ て 限 定 さ れ る も の で は な い 。

実施例中の分子量は、極限粘度 $[\eta]$ 若しくは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い算出した重量平均分子量で示した。

$[\eta]$ 測定は、135℃でテトラリン溶液で行なった。

- GPCはウォーターズ製150C型を用いた。測定は140℃で溶媒としてo-ジクロルベンゼンを用いた。カラムはShodex80M/Sカラムを3本用いた。検量線
15 作成用ポリスチレンは分子量範囲500から 6.8×10^6 の単分散標準ポリスチレン14種類を用いた。分子量はポリスチレン換算の平均分子量よりユニバーサル法で求めた重量平均分子量で示した。

- プロピレン重合において得られたポリマーのアイソタクチック立体規則性は、IRスペクトルによる、アイソタクチック結晶バンド 997 cm^{-1} の有無による、判定若しくは ^{13}C NMRスペクトルより求められるアイソタクチックトリアツドモル分率(以下 $[\text{mm}]$ 分率という。)値で評価した。測定は日本電子製FX-100スペクト
20
25 ロメーターを用い135℃で行なった。なおポリマーは

o - ジクロルベンゼンに溶解した。[η] 分率はメチル炭素領域の拡大スペクトルより求めた。

実施例 1

(1) メチルアルミノオキサン（触媒成分(C)）の合成

5 攪拌機、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた内容積 0.5 l のフラスコをアルゴンで置換した後 38.2 g (0.15 mol) の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 200 ml のトルエンに懸濁させ、内温を 25℃ に保ち、攪拌を行ないながら、トリメチルアルミニウム 0.58 mol とトルエン 100 ml からなる溶液を 5 時間かけて滴下した。
10 滴下終了後 20 時間室温で攪拌を続けた。沈澱物を除去した後、減圧下溶媒を除去し、14.3 g のメチルアルミノオキサンを得た。重合にはトルエンで希釈 (0.1 g / 1 ml) して使用した。ここで合成したアルミノオキサンは以下の実施例 2 ~ 5、比較例 2 にも使用した。

(2) プロピレンの重合

内容積 130 ml のマグネチックスターラーによる攪拌方式のステンレス製オートクレーブをアルゴン置換した後、触媒成分(A)としてテトラ - n - ブトキシチタンのトルエン溶液を 500 μl ($\text{Ti} : 8.62 \times 10^{-6} \text{mol}$)、
20 メチルアルミノオキサン 3 ml および液化プロピレン 80 ml をオートクレーブに仕込んだ。

オートクレーブを攪拌しながら 30℃ に 1 時間保った。過剰のプロピレンを放出した後、ポリマーを回収した。

25 ポリマーは 1 N - HCl / メタノール液で洗浄した後、

メタノールで洗浄し、乾燥した。得られたポリマーは
0.78 g でこれはチタン原子 1 mol 当り 9.4×10^4 g の活性に相当する。このポリマーの $[\eta]$ は
3.5 で、IR スペクトルは非晶性ポリプロピレンであ
5 ることを示した。

実施例 2

触媒成分(A)としてテトラ-n-ブトキシチタン溶液を
50 μ l (Ti : 8.62×10^{-7} mol) 使用したこと、
および重合温度を 60 °C にしたこと以外は実施例 1 と同
10 様に行なった。得られたポリマーは 0.32 g でこれは
チタン原子 1 mol 当り、 3.7×10^5 g の活性に相当
する。このポリマーの $[\eta]$ は 2.2 で、IR スペクト
ルは非晶性ポリプロピレンであることを示した。

実施例 3

15 触媒成分(A)としてテトラ-n-ブトキシチタン溶液を
5 ml (Ti : 8.62×10^{-5} mol) を使用したこと、
および重合時間を 4 時間としたこと以外は実施例 1 と同
様に行なった。得られたポリマーは 1.33 g であつた。
このポリマーの $[\eta]$ は 6.1 で、IR スペクトルは非
20 晶性ポリプロピレンであることを示した。

実施例 4

触媒成分(A)としてテトラ-n-ブトキシチタン溶液の
かわりにテトライソプロポキシチタン溶液 500 μ l
(Ti : 1.01×10^{-5} mol) を使用した以外は実施
25 例 1 と同様に行なった。得られたポリマーは 2.3 g で、

このポリマーの $[\eta]$ は2.5であり、IRスペクトルは非晶性ポリプロピレンであることを示した。

実施例 5

触媒成分(A)としてテトラ-*n*-ブトキシチタンのかわりにジフエノキシチタンジクロリド溶液500 μ l
(Ti: 9.2×10^{-6} mol)を使用し、重合時間を4時間とした以外は実施例1と同様に行なった。得られたポリマーは2.9gであつた。このポリマーの $[\eta]$ は2.1で、IRスペクトルは非晶性ポリプロピレンであることを示した。

比較例 1

触媒成分(B)であるメチルアルミノオキシサンのかわりにエチルアルミニウムセスキクロリドのトルエン溶液(0.29 mmol/ml 溶液)18 mlを使用した以外は、実施例1と同様に重合した。得られたポリマーは2.9gで、この触媒系は低活性であつた。

比較例 2

触媒成分(A)であるテトラ-*n*-ブトキシチタンのかわりにビスシクロペンタジエニルチタンジクロリドを
8.6 $\times 10^{-7}$ mol使用した以外は実施例1と同様に行なつた。得られたポリマーは0.28gであつた。このポリマーの $[\eta]$ は0.03で、粘着性のある非晶性ポリプロピレンであつた。

実施例 6

(1) 触媒成分(A)と(C)の反応

攪拌器、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた内容積 500 ml のフラスコをアルゴンで置換した後、メチレンクロリド 100 ml と四塩化チタン 0.015 mol をフラスコに投入し、メチレンクロリドが還流するまで加熱した。次に滴下ロートより、メチレンクロリド 200 ml と 1,1'-ビ-2-ナフトール 0.015 mol よりなる溶液を 3 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後リフ
5 ラックス下で 1 時間攪拌を続けた。一夜放置後濾過により沈殿物を除去した後、均一な黒色溶液を得た。この溶液 1 ml 中には、Ti が 0.04 mmol 含有されていた。
10

(2) 触媒成分 (b) の合成

攪拌機、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた内容積 0.5 l のフラスコをアルゴンで置換した後 38.2 g (0.15 mol) の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 200 ml の
15 トルエンに懸濁させ、内温を 25℃ に保ち攪拌を行ないながら、トリメチルアルミニウム 0.58 mol とトルエン 100 ml からなる溶液を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後 20 時間室温で攪拌を続けた。

沈殿物を除去した後、減圧下溶媒を除去し、12.0 g のメチルアルミノオキサンを得た。重合にはトルエン
20 で希釈 (0.1 g/ml) して使用した。なお以下の実施例 8 ~ 13、及び比較例 3 の重合にはこのアルミノオキサン溶液を使用した。

(3) プロピレンの重合

25 内容積 130 ml のマグネチックスターラーによる攪拌

方式のステンレス製オートクレーブをアルゴン置換した後、触媒成分(A)と(C)の反応溶液を0.1 ml、触媒成分(B) 3 ml、および液化プロピレン80 mlをオートクレーブに仕込んだ。

- 5 オートクレーブを攪拌しながら20℃で1時間保った。過剰のプロピレンを放出したのち、ポリマーを回収した。

ポリマーは1N-HCl/メタノール液で洗浄した後次にメタノールで洗浄し乾燥した。得られたポリマーは0.25 gでこれは1 mmol Ti 当り62.5 gの活性
10 に相当する。このポリマーの分子量は314,000、
[η] 分率0.55であつた。

実施例 7

実施例 6 の触媒成分(B)の合成においてトリメチルアルミニウムのかわりにトリエチルアルミニウムを用いて合
15 成したエチルアルミノオキサンのトルエン溶液(0.1 g/ml)と実施例 6 で反応させた触媒成分(A)と(C)の反応溶液0.5 mlを用いてプロピレン重合を実施例 6 と同様に行なつた。得られたポリマーは146 mgで、このポリマーの分子量は274,000で[η] 分率は0.49
20 であつた。

実施例 8

(1) 触媒成分(A)と(C)の反応

実施例 1 の触媒成分(A)と(C)の反応において、
1, 1' - ビ - 2 - ナフトールのかわりに2, 2' - ビ
25 フェニルジオール 0.015 mol を用いた以外は同様

に行ない、均一な黒色溶液を得た。

この溶液 1 ml 中には Ti が 0.027 mmol 含有されていた。

(2) プロピレンの重合

- 5 触媒成分 (A) と (C) の反応溶液を 10 ml および触媒成分 (B) を 9 ml 用いた以外は実施例 6 と同様に行なった。触媒活性は 15.0 g ポリマー / mmol Ti であった。このポリマーの分子量は 191,000、 $[\eta]$ 分率は 0.50 であった。

10 実施例 9

- 撹拌機および温度計を備えた内容積 200 ml のフラスコをアルゴンで置換した後、メチレンクロリド 60 ml、実施例 6 で合成した触媒成分 (A) と (C) の反応溶液 20 ml および実施例 6 で合成した触媒成分 (B) 1.5 ml を仕込んだ。
- 15 内温を 25℃ に保ち、フラスコ内をプロピレンで置換し、圧力を 0.1 kg/cm² G に保ち 2 時間重合を行なった。再び系内をアルゴンで置換した後、1 N-HCl / メタノール液を投入し、0.5 時間撹拌を続けた。トルエン層を蒸発乾固させることによりポリマー 1.9 g を回収
- 20 した。このポリマーの分子量は 258,000、 $[\eta]$ 分率は 0.55 であった。

実施例 10

(1) 触媒成分 (A) と (C) の反応

- 撹拌器、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた内容積 500 ml のフラスコをアルゴンで置換した後、メチレ
- 25

ンクロリド 100 ml と四塩化ジルコニウム 0.01 mol
をフラスコに投入し、メチレンクロリドが還流するまで
加熱した。

次に滴下ロートより、トルエン 100 ml と 4, 4',
5 6, 6' - テトラ - t - プチル - 2, 2' - メチレンジ
フェノール 0.01 mol よりなる溶液を 2 時間かけて徐
々に滴下した。滴下終了後還流下で 50 時間攪拌を続け
た。

一夜放置後濾過により沈殿物を除去した後均一な茶か
10 つ色溶液を得た。この溶液 1 ml 中には Zr が 0.009
mmol 含有されていた。

(2) プロピレンの重合

触媒成分 (A) と (C) の反応溶液 1 ml を仕込んだ以外は実施
例 6 と同様に行なった。得られたポリマーは 0.15 g
15 で分子量は 309,000、 $[\eta]$ 分率は 0.73 であ
った。

実施例 11

(1) 触媒成分 (A) と (C) の反応

攪拌器、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた内容
20 積 100 ml のフラスコをアルゴンで置換した後、メチレ
ンクロリド 20 ml と 4, 4', 6, 6' - テトラメチル
- 2, 2' - イソプチリデンジフェノール 0.0028
mol をフラスコに投入し、メチレンクロリドが還流する
まで加熱した。次に滴下ロートより、テトライソプロポ
25 キシチタン 0.0028 mol のメチレンクロリド溶液を

滴下しその後、還流下で1時間攪拌を行なった。反応物は、溶液より減圧下、溶媒を除去し乾燥して得た。得られた反応物はトルエン溶液 ($4.3 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$) として重合に供した。

5 (2) プロピレンの重合

触媒成分(A)と(C)の反応溶液を1ml仕込んだ以外は実施例6と同様に行なった。得られたポリマーは0.41gで、分子量は850,000、 $[\eta]$ 分率は0.53であつた。

10 実施例12

(1) 触媒成分(A)と(C)の反応

触媒成分(A)として、テトライソプロポキシチタンのかわりにテトライソプロポキシジルコニウム0.0028mmolを用いた以外は実施例11と同様に行ない、 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$ のトルエン溶液を得た。

(2) プロピレンの重合

触媒成分(A)と(C)の反応溶液を1ml用いたこと、および60℃で4時間重合を行なったこと以外は実施例6と同様に重合を行なった。得られたポリマーは0.07gで、
20 分子量は730,000、 $[\eta]$ 分率は0.70であつた。

実施例13

(1) 触媒成分(A)と(C)の反応

触媒成分(A)として、テトライソプロポキシチタンのかわりにテトラ-*t*-ブトキシジルコニウム0.0028
25

mmolを用いた以外は実施例 11と同様に行ない、 6.0×10^{-5} mol/ml のトルエン溶液を得た。

(2) プロピレンの重合

触媒成分(A)と(C)の反応溶液を 1 ml 用いたこと、及び 8
5 0℃で 2 時間重合を行なったこと、以外は実施例 6と同様に重合を行なった結果、0.5 g のポリマーを得た。このポリマーの分子量は 500,000、 $[\eta]$ 分率は 0.83であつた。

比較例 3

10 触媒成分(A)としてビスシクロペンタジエニルチタンジクロリドのトルエン溶液 (1.2×10^{-5} mol/ml) 3 mlを用いた以外は実施例 6と同様に重合した。得られたポリマーは 3.6 g で、分子量は 2,800 と低く、 $[\eta]$ 分率は 0.25 で非晶性ポリプロピレンであつた。

15 比較例 4

実施例 9において、触媒成分(C)としてジエチルアルミニウムクロリド 2.5×10^{-3} molを用いた以外は同様に重合したが、トレース量のポリマーしか得られなかつた。

20 実施例 14

(1) 触媒成分(A)と(C)の反応

25 攪拌機、環流コンデンサーを備えた内容積 100 ml のフラスコをアルゴンで置換した後、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルスルフィド 0.84 mmol をフラスコに投入し、

乾燥した n -ブチルエーテル 50 ml を加え攪拌、溶解した。この溶液にあらかじめ n -ブチルエーテル溶液にしておいた四塩化チタン 0.84 mmol を注射器で徐々に加えた後、25℃で約6時間攪拌を続けた。静置後上澄み液を除き、沈殿部を回収した。沈殿の一部をトルエンに溶解し、Ti が 0.001 mmol/ml 含有する溶液を調製した。

(2) 触媒成分 (b) の合成

攪拌機、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた内容積 500 ml のフラスコをアルゴンで置換した後、38.2 gr (0.15 mol) の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 200 ml のトルエンに懸濁させ、内温を 5℃ に保ち攪拌を行ないながら、トリメチルアルミニウム 0.58 mol とトルエン 100 ml からなる溶液を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後 20 時間室温で攪拌を続けた。沈殿物を除去した後、減圧下溶媒を除去し 10.0 g のメチルアルミノオキサンを得た。重合にはトルエンで希釈 (0.05 g/ml) して使用した。なお以下の実施例 15～19 および比較例 5 の重合には、このアルミノオキサン溶液を使用した。

(3) エチレンの重合

100 ml のフラスコにトルエン 50 ml と触媒成分 (b) 3 ml (150 mg) および、触媒成分 (a) と (c) の反応溶液 1 ml (0.001 mmol) を順次加えて、30℃ に昇温した。次にこのフラスコにエチレンを連続的に導入し、0.2

$\text{kg} / \text{cm}^2 \text{ G}$ において、10分間重合反応を行なった。反応終了後、メタノールを添加して触媒を分解した後、乾燥してポリエチレン0.35gを得た。この触媒の触媒活性は、1時間当りに換算すると2100g/mmol

5 Ti·hrであつた。又得られたポリマーの分子量は530,000であつた。

実施例 15

内容積130mlのマグネチックスターラーによる攪拌方式のステンレス製オートクレープをアルゴン置換した
10 後、実施例14で合成した触媒成分(A)と(C)の反応溶液0.001mmolおよび触媒成分(B)3mlを順次加えて、プロピレン40gを導入し、30℃で1時間重合を行なった。反応終了後プロピレンをバージしメタノールを添加して触媒を分解した後、乾燥してポリマー3.9gを得
15 た。得られたポリプロピレンの分子量は1,800,000であつた。

実施例 16

(1) 触媒成分(A)と(C)の反応

攪拌機を備えた内容積100mlのフラスコに2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルスルフィドを0.9mmol採り、アルゴン置換した後乾燥した*n*-ブチルエーテル50mlを加え攪拌溶解した。この溶液に、テトライソプロポキシチタン0.9mmolを加えた。25℃で攪拌を行なうこと
20
25 によつて数分後沈殿が生成した。約2時間攪拌を続けた

後静置し上澄み液を除き、沈殿部を回収、洗浄した。沈殿の一部をトルエンに溶解しTiが $9.1 \times 10^{-4} \text{ mmol/ml}$ 含有されている溶液を調製した。

(2) プロピレンの重合

- 5 上記(1)で得られた触媒成分(A)と(C)の反応溶液1 mlを加えたこと以外は実施例15と同様に重合を行ない、0.86gのポリマーを得た。このポリマーの分子量は1,600,000であつた。

比較例5

10 (1) プロピレンの重合

- 触媒成分(A)としてビスシクロペンタジエニルハフニウムジクロリド0.0009 mmolを用い、実施例14で合成した触媒成分(B)を用いた以外は実施例15と同様に行なつた結果0.8gのポリマーを得た。得られたポリマーの分子量は19,000と低いものであつた。

実施例17

(1) 触媒成分(A)と(C)の反応

- 20 攪拌機、還流コンデンサーを備えた内容積100 mlのフラスコをアルゴンで置換した後、2,4-ジヒドロキシペンタン0.0053 molをフラスコに投入し、乾燥したn-ブチルエーテル30 mlを加え攪拌、溶解した。この溶液にあらかじめn-ブチルエーテル溶液にしておいた四塩化チタン0.0053 molを注射器で徐々に加えた。25℃で約10時間攪拌を続けた。静置後上澄み液を除き、沈殿部を回収した。沈殿の一部をトルエンに
- 25

溶解し、Ti が 0.0023 mmol/ml 含有されている溶液を調整した。

(2) プロピレンの重合

内容積 130 ml のマグネチックスターラーによる攪拌
5 方式のステンレス製オートクレーブをアルゴン置換した後、触媒成分(A)と(C)の反応溶液 0.0023 mmol および
実施例 14 で合成した触媒成分(B) 3 ml を順次加えて、プロピレン 40 g を導入し、 30°C で 1 時間重合を行なった。
反応終了後、プロピレンをバージシメタノールを添
10 加して触媒を分解した後、乾燥してポリマー 0.15 g を得た。得られたポリプロピレンの分子量は $960,000$ であり、IR スペクトルは非晶性ポリプロピレンであることを示した。

実施例 18

15 (1) 触媒成分(A)と(C)の反応

攪拌機、還流コンデンサーを備えた内容積 100 ml のフラスコをアルゴンで置換した後、カテコール
 0.0053 mol をフラスコに投入し乾燥した n -ブチルエーテル 30 ml を加え攪拌、溶解した。この溶液に、
20 あらかじめ n -ブチルエーテル溶液にしておいた四塩化チタン 0.0053 mol を注射器で徐々に加えた後、 25°C で約 6 時間攪拌を続けた。反応液を乾固し、一部をトルエンに溶解し Ti が 0.18 mmol/ml 含有されている溶液を調製した。

25 (2) プロピレンの重合

内容積 130 ml のマグネチックスターラーによる攪拌方式のステンレス製オートクレーブをアルゴン置換した後、上記 (1) で得られた反応溶液 0.18 mmol および実施例 14 で合成した触媒成分 (b) 3 ml を順次加えて、プロピレン 40 g を導入し、30℃で1時間重合を行なった。反応終了後プロピレンをパージしメタノールを添加して触媒を分解した後、乾燥してポリマー 0.02 g を得た。得られたポリプロピレンの分子量は、510,000 であり IR スペクトルは非晶性ポリプロピレンであることを示した。

実施例 19

(1) 触媒成分 (A) と (C) の反応

攪拌機、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた内容積 0.5 l のフラスコを窒素で置換した後、メチレンクロリド 100 ml と四塩化チタン 0.015 mol をフラスコに投入し、メチレンクロリドが還流するまで加熱した。次に滴下ロートより、メチレンクロリド 200 ml と 1,1'-ビ-2-ナフトール 0.015 mol よりなる溶液を1時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後還流下で5時間攪拌を続けた。一夜放置後、濾過により沈殿物を除去した後、均一な黒色の溶液を得た。この溶液 1 ml 中には Ti が 0.04 mmol 含有されていた。

(2) 触媒成分 (b) の合成

攪拌機、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた内容積 1 l のフラスコを窒素で置換した後、43.4 g

(0.17 mol) の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 400 ml のトルエンに懸濁させ、内温を 5℃ に保ち攪拌を行いながら、トリメチルアルミニウム 0.58 mol とトルエン 140 ml からなる溶液を 4 時間かけて滴下した。さらにこの温度で 1 時間反応を行った後、20℃ で 24 時間反応を続けた。一夜放置後、濾過により沈殿物を除去した後、減圧下溶媒を除去し、11.3 g のメチルアルミノオキサンを得た。重合にはトルエンで希釈 (0.1 g / ml) して使用した。

10 (3) エチレン - プロピレンの共重合

還流コンデンサーを備えた 0.5 l のフラスコを窒素で置換後、乾燥したメチレンクロリド 200 ml と触媒成分 (B) を 1 ml 加え、温度計、攪拌機をつけてフラスコ内温を 30℃ に保った。これにエチレン 50 モル %、プロピレン 50 モル % の混合ガスを 3 l (標準状態) / 分の流量で 10 分間流し、混合ガスを溶解させた。次いで触媒成分 (A) と (C) の反応溶液 1 ml を添加して共重合を開始した。攪拌下に 1 時間上記混合ガスを流して 30℃ で重合を行い、ポリマー液を大量のメタノールに投入して共重合体を全量回収した。得られた共重合体は 1.55 g であった。この共重合体には 23 wt% のプロピレンが含まれており、 $[\eta]$ は 8.4 であった。

実施例 20

(1) エチレン - プロピレンの重合

25 還流コンデンサーを備えた 0.5 l のフラスコを窒素

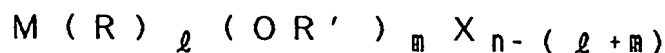
で置換後、乾燥したトルエン200 mlと実施例19の(2)で合成した触媒成分(B) 1 mlを加え、温度計、攪拌機をつけてフラスコ内温を50℃に保った。これにエチレン40モル%、プロピレン60モル%の混合ガスを3 l (標準状態) /分の流量で10分間流し、混合ガスを溶解させた。次いで触媒成分(A)としてテトライソプロポキシチタン(0.017 mmol)のトルエン溶液を添加して共重合を開始した。攪拌下に1時間上記混合ガスを流して50℃で重合を行ない、ポリマー液を大量のメタノールに投入して共重合体を全量回収した。得られた共重合体は0.34 gであつた。この共重合体には25 wt%のプロピレンが含まれており、 $[\eta]$ は8.8であつた。

[産業上の利用可能性]

15 本発明の方法により、高効率で、高分子量のオレフィン重合体を製造することができる。特にこれまで製造がきわめて困難であつた、高分子量の非晶性オレフィン重合体の製造が容易にできることの工業的意義は極めて大きい。

請求の範囲

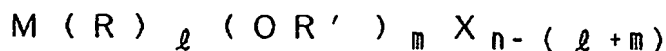
1. 触媒成分(A)：一般式



- 5 (式中Mは遷移金属原子、R、R'は炭素数1～20の炭化水素基、Xはハロゲン原子を表わす。l、m、nは $l \geq 0$ 、 $m > 0$ 、 $n - (l + m) \geq 0$ なる数字を表わす。nは遷移金属の原子価に対応する。)で表わされる遷移金属化合物及び

- 10 触媒成分(B)：トリアルキルアルミニウムと水との反応によつて得られるアルミノオキサンから成るオレフィン重合用触媒。

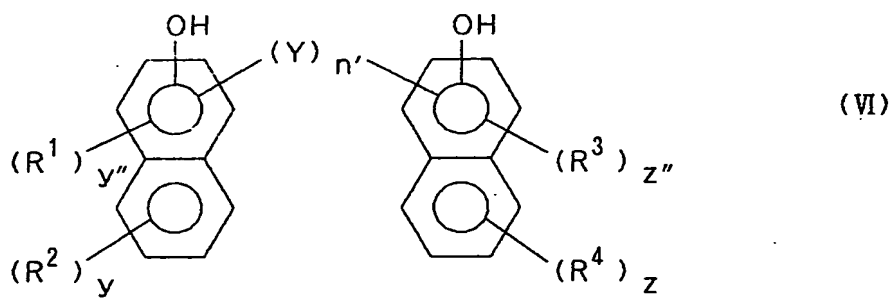
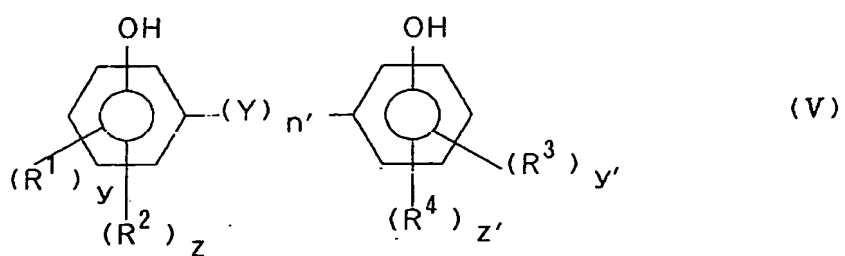
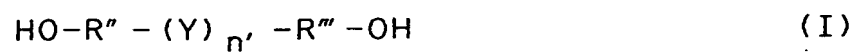
2. 触媒成分(A)：一般式



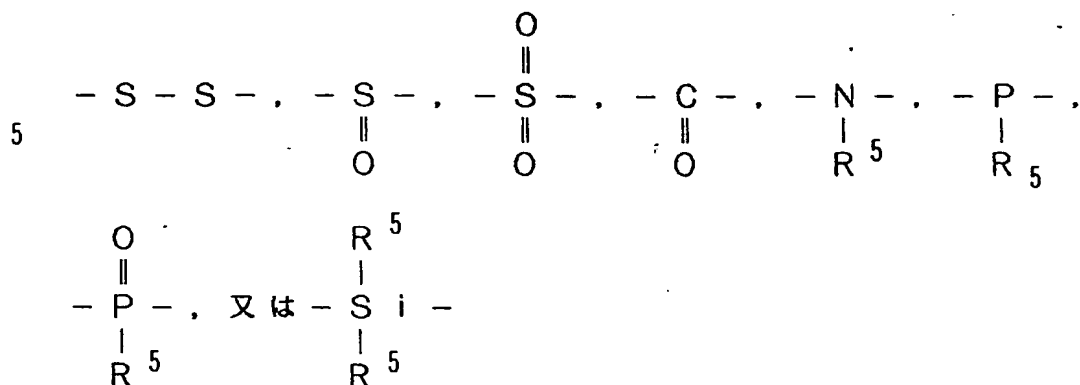
- 15 (式中Mは遷移金属原子、R、R'は炭素数1～20の炭化水素基、Xはハロゲン原子を表わす。l、m、nは $l \geq 0$ 、 $m \geq 0$ 、 $n - (l + m) \geq 0$ なる数字を表わす。nは遷移金属の原子価に対応する。)で表わされる遷移金属化合物と、

- 20 触媒成分(B)：トリアルキルアルミニウムと水との反応によつて得られるアルミノオキサン及び

触媒成分(C)：一般式I、II、III、IV、V又はVIに示す少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物



(式中、 R'' 、 R''' は炭素数 1～20 の炭化水素基、 Y は炭素数 1～20 の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、



- 10 (R^5 は水素又は炭素数 1～6 の炭化水素基を表わす。)
 を表わす。ここに R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数
 1～20 の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、ニトリル基、
 ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子を表わす。この
 場合 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一であつても異な
 15 つていてもよい。 n' は 0 又は 1 以上の整数であり、単
 位 Y の繰り返し回数を表わす。又 y 、 y' 、 y'' 、 y''' 、
 z 、 z' 、 z'' および z''' は芳香族環に結合している置
 換基の数を表わす。 y 、 y' 、 z および z' は 0 又は 1
 から 4 までの整数、 y'' 、 z'' は 0 又は 1 から 2 までの
 20 整数、 y''' 、 z''' は 0 又は 1 から 3 までの整数を表わ
 す。)

から成るオレフィン重合用触媒。

3. 触媒成分(A)において一般式

$M(R)_l(OR')_mX_{n-(l+m)}$ 表わされる遷移金
 25 属化合物の M がチタン又はジルコニウムである請求の範

図第 1 項又は第 2 項に記載のオレフィン重合用触媒。

4. 触媒成分(A)において一般式

$M(R)_l(OR')_mX_{n-(l+m)}$ で表わされる遷移
金属化合物の M がチタン又はジルコニウムであり、 $l =$

- 5 0, $m > 0$ 及び $n - m \geq 0$ である請求の範囲第 1 項又は
第 2 項に記載のオレフィン重合用触媒。

5. 触媒成分(A)において一般式

$M(R)_l(OR')_mX_{n-(l+m)}$ が四塩化チタン又
は四塩化ジルコニウムである請求の範囲第 2 項に記載の

- 10 オレフィン重合用触媒。

6. 触媒成分(A)において一般式

$M(R)_l(OR')_mX_{n-(l+m)}$ の R 及び R' がア
ルキル基又はアリール基である請求の範囲第 1 項又は第
2 項に記載のオレフィン重合用触媒。

- 15 7. 触媒成分(A)において R がメチル、エチル、フェ
ニル又はベンジル基であり、R' が n - プロピル、イソ
プロピル、n - ブチル、t - ブチル又はフェニル基であ
る請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のオレフィン重合
用触媒。

- 20 8. 触媒成分(A)において一般式

$M(R)_l(OR')_mX_{n-(l+m)}$ が、テトライソブ
ロポキシチタン、テトラ - n - ブトキシチタン、テトラ
- t - ブトキシチタン、ジフエノキシチタンジクロリド、
ジナフトキシチタンジクロリド、テトライソブ
25 ジルコニウム、テトラ - n - ブトキシジルコニウム又は

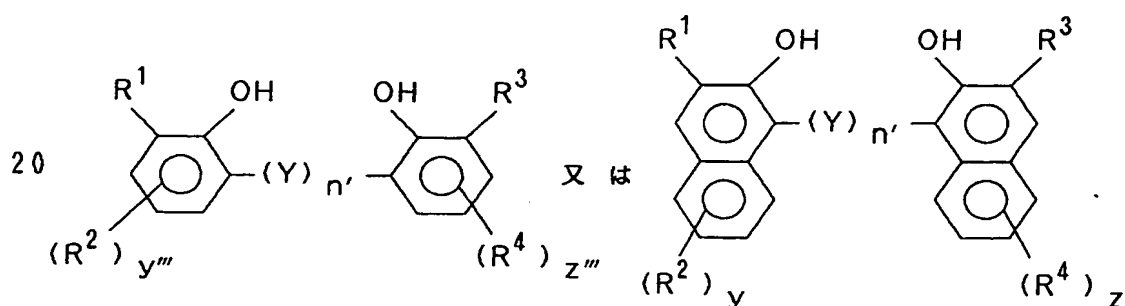
テトラ-*t*-ブトキシジルコニウムである請求範囲第1項又は第2項に記載のオレフィン重合用触媒。

9. 触媒成分(ℳ)においてトリアルキルアルミニウムがトリメチルアルミニウム又はトリエチルアルミニウムである請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項又は第8項に記載のオレフィン重合用触媒。

10. 触媒成分(ℳ)において、一般式 I 又は II で表わされる化合物を用いる請求の範囲第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項又は第9項に記載のオレフィン重合用触媒。

11. 触媒成分(ℳ)において、一般式 V 又は VI で表わされる化合物を用いる請求の範囲第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項又は第9項に記載のオレフィン重合用触媒。

12. 触媒成分(ℳ)が、一般式



25 で表わされる化合物を用いる請求の範囲第11項に記載のオレフィン重合用触媒。

13. 触媒成分(C)において、 y 、 y''' 、 z 及び z''' が1である化合物を用いる請求の範囲第12項に記載のオレフィン重合用触媒。

14. 触媒成分(C)において、 n' が1で、 Y が炭素数5
1～20の炭化水素基である化合物を用いる請求範囲第11項、第12項又は第13項に記載のオレフィン重合用触媒。

15. 触媒成分(C)において、 n' が0であるビフェニルジオール又はビナフトール化合物を用いる請求範囲第11項、第12項又は第13項に記載のオレフィン重合用触媒。

16. 触媒成分(C)として、 n' が1で、 Y が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^5)-$ 、 $-P(R^5)-$ 、

15 $-P(=O)(R^5)-$ 又は $-S(R^5)-$ である化合物を用いる請求の範囲第

11項、第12項又は第13項に記載のオレフィン重合用触媒。

20 17. 触媒成分(C)として n' が1で Y が $-S-$ である化合物を用いる請求の範囲第16項に記載のオレフィン重合用触媒。

25 18. 触媒成分(C)において、 R'' 、 R''' がメチレン、エチレン、エチリデン又はイソブチリデン基である請求の範囲第10項に記載のオレフィン重合用触媒。

19. 触媒成分(C)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 が炭素数1～10のアルキル基又はアリール基である請求の範囲第10項又は第11項に記載のオレフィン重合用触媒。

5 20. 触媒成分(C)において R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 がメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル又は*t*-ブチル基である請求の範囲第19項に記載のオレフィン重合用触媒。

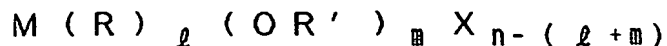
21. 触媒成分(C)として2, 4-ジヒドロキシペンタ
10 ン又はカテコールを用いる請求の範囲第10項に記載のオレフィン重合用触媒。

22. 触媒成分(C)として2, 2'-ビフェニルジオール又は1, 1'-ビ-2-ナフトールを用いる請求の範囲第15項に記載のオレフィン重合用触媒。

15 23. 触媒成分(C)として4, 4', 6', 6'-テトラ-*t*-ブチル-2, 2'-メチレンジフェノール、4, 4', 6, 6'-ジ-*t*-ブチル-2, 2'-メチレンジフェノール、4, 4', 6, 6'-テトラメチル-2, 2'-イソブチリレンジフェノールを用いる請求の範囲
20 第14項に記載のオレフィン重合用触媒。

24. 触媒成分(C)として2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルスルフィドを用いる請求の範囲第17項に記載のオレフィン重合用触媒。

25 25. 触媒成分(A)：一般式

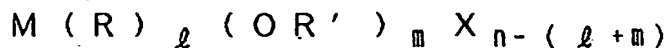


(式中Mは遷移金属原子、R、R'は炭素数1～20の炭化水素基、Xはハロゲン原子を表わす。l、m、nは
 $l \geq 0$ 、 $m > 0$ 、 $n - (l + m) \geq 0$ なる数字を表わす。

5 nは遷移金属の原子価に対応する。)で表わされる遷移金属化合物及び

触媒成分(B): トリアルキルアルミニウムと水との反応によつて得られるアルミノオキサンから成るオレフィン重合用触媒の存在下で炭素数2以上のオレフィンを単独で
 10 重合若しくは2種類以上共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

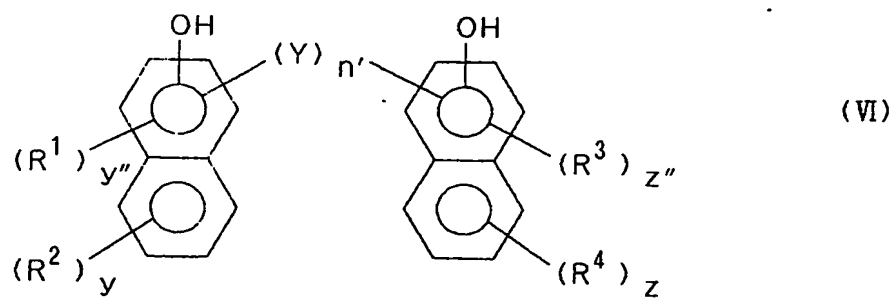
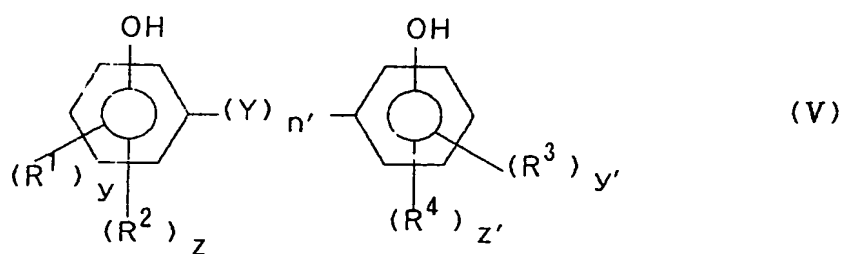
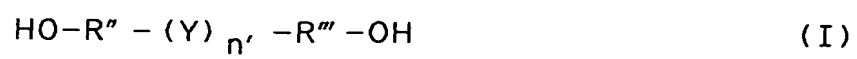
26. 触媒成分(A): 一般式



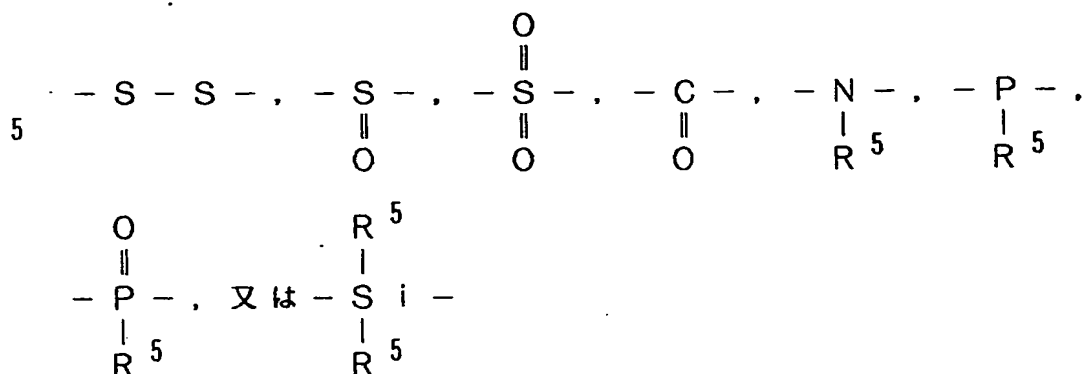
(式中Mは遷移金属原子、R、R'は炭素数1～20の炭化水素基、Xはハロゲン原子を表わす。l、m、nは
 15 $l \geq 0$ 、 $m > 0$ 、 $n - (l + m) \geq 0$ なる数字を表わす。
 nは遷移金属の原子価に対応する。)で表わされる遷移金属化合物と

触媒成分(B): トリアルキルアルミニウムと水との反応によつて得られるアルミノオキサン及び
 20

触媒成分(C): 一般式I、II、III、IV、V又はVIに示す少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物



(式中、 R'' 、 R''' は炭素数 1～20 の炭化水素基、 Y は炭素数 1～20 の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、



- 10 (R^5 は水素又は炭素数 1～6 の炭化水素基を表わす。)
 を表わす。ここに R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数
 1～20 の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、ニトリル基、
 ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子を表わす。この
 場合 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一であつても異な
 15 つていてもよい。 n' は 0 又は 1 以上の整数であり、単
 位 Y の繰り返し回数を表わす。又 y 、 y' 、 y'' 、 y''' 、
 z 、 z' 、 z'' および z''' は芳香族環に結合している置
 換基の数を表わす。 y 、 y' 、 z および z' は 0 又は 1
 から 4 までの整数、 y'' 、 z'' は 0 又は 1 から 2 までの
 20 整数、 y''' 、 z''' は 0 又は 1 から 3 までの整数を表わ
 す。)

から成るオレフィン重合用触媒の存在下で炭素数 2 以上
 のオレフィンを単独で重合若しくは 2 種類以上共重合す
 ることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

- 25 27. 触媒成分 (A) である一般式

$M(R)_l(OR')_mX_{n-(l+m)}$ で表わされる遷移金属化合物において M がチタン又はジルコニウムである請求範囲第 25 項又は第 26 項に記載の製造方法。

28. 触媒成分 (B) においてトリアルキルアルミニウム
5 がトリメチルアルミニウム又はトリエチルアルミニウムである請求の範囲第 25 項、第 26 項又は第 27 項に記載の製造方法。

29. 触媒成分 (C) として一般式 I, II, V 又は VI で表わされる化合物を用いる請求の範囲第 25 項、第 26 項、
10 第 27 項又は第 28 項に記載の製造方法。

30. オレフィンとしてエチレン、プロピレン、ブテン - 1、ペンテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、ヘキセン - 1、オクテン - 1 又はビニルシクロヘキサンから選ばれる 1 又は 2 以上を用いる請求の範囲第 25 項、第
15 26 項、第 27 項、第 28 項又は第 29 項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP86/00515

| | | |
|---|---|--|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³ | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC | | |
| Int.Cl. ⁴ C08F10/00 | | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum Documentation Searched ⁴ | | |
| Classification System | Classification Symbols | |
| IPC | C08F10/00, C08F10/02, C08F210/00, C08F4/64, C08F4/00 | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵ | | |
| Jitsuyo Shinan Koho | | 1947 - 1985 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | | 1973 - 1985 |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ | | |
| Category ⁷ | Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷ | Relevant to Claim No. ¹⁸ |
| X | JP, A, 58-19309 (Hoechst A.G.) 4 February 1983 (04. 02. 83) (Family: none) | 1-30 |
| Y | JP, A, 60-35005 (Atkem) 22 February 1985 (22. 02. 85) (Family: none) | 1-30 |
| Y | JP, A, 58-65708 (Société Chimique des charbonnages S.A. 19 April 1983 (19. 04. 83) & FR, A1, 2509735, & EP, A1, 70749, & AU, A1, 8617782, & FR, B1, 2509735, & US, A, 4465781, & CA, A1, 1175799 | 1-30 |
| <p>¹⁶ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search ² | | Date of Mailing of this International Search Report ³ |
| December 16, 1986 (16.12.86) | | January 12, 1987 (12.01.87) |
| International Searching Authority ¹ | | Signature of Authorized Officer ²⁰ |
| Japanese Patent Office | | |

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 86/ 00515

| | | |
|--|--|-------------|
| I. 発明の属する分野の分類 | | |
| 国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08F10/00 | | |
| II. 国際調査を行った分野 | | |
| 調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料 | | |
| 分 類 体 系 | 分 類 記 号 | |
| IPC | C08F10/00, C08F10/02, C08F210/00, C08F4/64, C08F4/00 | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの | | |
| 日本国実用新案公報 1947-1985年 日本国公開実用新案公報 1973-1985年 | | |
| III. 関連する技術に関する文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 請求の範囲の番号 |
| X | JP, A, 58-19309 (ヘキスト・アクチェンゲゼル シャフト) 4. 2月. 1983 (04. 02. 83) (ファミリーなし) | 1-30 |
| Y | JP, A, 60-35005 (アトケム) 22. 2月. 1985 (22. 02. 85) (ファミリーなし) | 1-30 |
| Y | JP, A, 58-65708 (ソシエテ シミック デ シャルボナージ エス. アー.) 19. 4月. 1983 (19. 04. 83) & FR, A1, 2509735, & EP, A1, 70749, & AU, A1, 8617782, & FR, B1, 2509735, & US, A, 4465781, & CA, A1, 1175799 | 1-30 |
| <p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p> | | |
| IV. 認 証 | | |
| 国際調査を完了した日 16. 12. 86 | 国際調査報告の発送日 12.01.87 | |
| 国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP) | 権限のある職員 特許庁審査官 伏 見 隆 夫 | 4 J 7 4 4 5 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.